

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-071171

(43)Date of publication of application : 16.03.1999

(51)Int.Cl.

C04B 35/46  
H01B 3/12  
H01G 4/12  
H01P 7/10

(21)Application number : 10-082142

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 27.03.1998

(72)Inventor : MURAKAWA SHUNICHI

(30)Priority

Priority number : 09 83656  
09172576Priority date : 02.04.1997  
27.06.1997Priority country : JP  
JP

(54) DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND DIELECTRIC RESONATOR PRODUCED BY USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric ceramic composition having high dielectric constant and high Q value in a high-frequency region and capable of stably controlling the temperature coefficient  $\tau f$  of resonance frequency to a low level.

SOLUTION: This ceramic composition at least contains a rare earth element (Ln), Al, Sr and Ti as metallic elements at ratios falling within the compositional range expressed by  $0.2194 < a = 0.4500$ ,  $0.2194 < b = 0.4500$ ,  $0.1000 = c = 0.4610$ ,  $0.1000 = d = 0.4610$  and  $3 = x = 4$  ( $a + b + c + d = 1$ ) when the compositional formula of these metallic elements is expressed by  $aLn_2O_x.bAl_2O_3.cSrO.dTiO_2$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 7 1 1 7 1

(43) 公開日 平成11年(1999)3月16日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 0 4 B 35/46  
H 0 1 B 3/12 3 1 9  
H 0 1 G 4/12 3 5 8  
H 0 1 P 7/10

識別記号

F I

C 0 4 B 35/46 C  
H 0 1 B 3/12 3 1 9  
H 0 1 G 4/12 3 5 8  
H 0 1 P 7/10  
C 0 4 B 35/46 E

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-82142

(22) 出願日 平成10年(1998)3月27日

(31) 優先権主張番号 特願平9-83656

(32) 優先日 平9(1997)4月2日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(31) 優先権主張番号 特願平9-172576

(32) 優先日 平9(1997)6月27日

(33) 優先権主張国 日本 ( J P )

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 村川 俊一

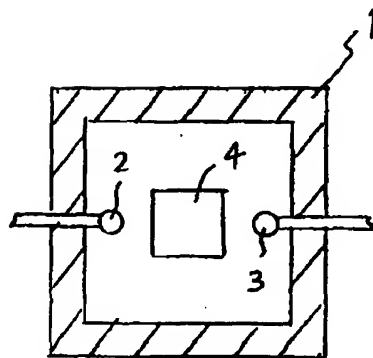
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式  
会社鹿児島国分工場内

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物及びこれを用いた誘電体共振器

(57) 【要約】

【課題】 高周波領域において高い誘電率及び高いQ値を有するとともに、共振周波数の温度係数 $\tau f$ を安定に小さく制御できる誘電体磁器組成物を得る。

【解決手段】 金属元素として少なくとも希土類元素 (Ln), Al, Sr, Ti を含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を  $aLn_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$  と表した時、前記 a、b、c、d 及び x が、 $0.2194 < a \leq 0.4500$ 、 $0.2194 < b \leq 0.4500$ 、 $0.1000 \leq c \leq 0.4610$ 、 $0.1000 \leq d \leq 0.4610$ 、 $3 \leq x \leq 4$ 、(ただし  $a + b + c + d = 1$ ) と表される組成範囲内に調整する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属元素として少なくとも希土類元素 ( $L_n$ )、 $Al$ 、 $Sr$ 、 $Ti$  を含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を  $aL_nO_x \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$  と表したとき、前記  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  及び  $x$  が

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.1000 \leq c \leq 0.4610$$

$$0.1000 \leq d \leq 0.4610$$

$$3 \leq x \leq 4$$

$$(ただし \quad a + b + c + d = 1)$$

の範囲内の範囲にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項 2】金属元素として少なくとも希土類元素 ( $L_n$ )、 $Al$ 、 $Sr$ 、 $Ti$  を含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を  $aL_nO_x \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$  と表したとき、前記  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  及び  $x$  が

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.1000 \leq c \leq 0.4610$$

$$0.1000 \leq d \leq 0.4610$$

$$3 \leq x \leq 4$$

$$(ただし \quad a + b + c + d = 1)$$

の範囲内にある主成分 100 重量部に対して、 $MnO_2$  換算で 7.0 重量部以下の  $Mn$  を含有することを特徴とする誘電体磁器組成物。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 の誘電体磁器組成物で所定形状に形成した共振媒体を一对の入出力端子間に配置してなる誘電体共振器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、マイクロ波、ミリ波等の高周波領域において、高い  $Q$  値を有する誘電体磁器組成物に関するものであり、例えば、マイクロ波やミリ波などの高周波領域において使用される種々の共振器用材料や  $MIC$  用誘電体基板材料、誘電体導波路用材料や積層型セラミックコンデンサー等に用いることができる誘電体磁器組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】誘電体磁器は、マイクロ波やミリ波等の高周波領域において、誘電体共振器、 $MIC$  用誘電体基板や導波路等に広く利用されている。そこに要求される特性としては、(1) 誘電体中では波長が  $1/\epsilon_r^{1/2}$  に短縮されるので、小型化の要求に対して比誘電率が大きい事、(2) 高周波での誘電損失が小さい事、すなわち高  $Q$  値であること、(3) 共振周波数の温度に対する変化が小さいこと、即ち、比誘電率の温度依存性が小さく且つ安定であること、以上の 3 つの特性が主として挙

げられる。

【0003】従来、この種の誘電体磁器としては、例えば、 $BaO-TiO_2$  系材料、 $BaO-REO-TiO_2$  (但し、 $REO$  は希土類元素酸化物) 系材料、 $MgTiO_3-CaTiO_3$  系材料などの酸化物磁器材料が知られている (例えば、特開昭 61-10806 号公報、特開昭 63-100058 号公報、特開昭 60-19603 号公報等参照)。

## 【0004】

10 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $BaO-TiO_2$  系材料では、比誘電率  $\epsilon_r$  が 37~40 と高く、 $Q$  値は 40000 と大きいのが得にくく、組成変化に対する比誘電率及び比誘電率の温度依存性の変化も大きい。そのため、高い比誘電率と低い誘電損失を維持したまま、共振周波数の温度係数  $\tau_f$  を安定に小さく制御することが困難である。

【0005】また、 $BaO-REO-TiO_2$  系材料については、 $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$  系あるいは  $BaO-Sm_2O_3-TiO_2$  系等が知られているが、これらの系では比誘電率  $\epsilon_r$  40~60 と非常に高く、また共振周波数の温度係数  $\tau_f$  が 0 のものも得られているが、 $Q$  値が 5000 以下と小さい。

【0006】また、 $MgTiO_3-CaTiO_3$  系材料では  $Q$  値が 30000 と大きく、共振周波数の温度係数  $\tau_f$  が 0 のものも得られているが、比誘電率が 16~25 と小さい。

【0007】このように、上記のいずれの材料においても高周波用誘電体材料に要求される前記 3 つの特性を共に充分には満足していない。

【0008】本発明は、上記の欠点を鑑み案出されたもので、比誘電率が大きく、高  $Q$  値で、比誘電率の温度依存性が小さく且つ安定である誘電体磁器組成物を提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記問題に対し、検討を重ねた結果、金属元素として少なくとも希土類元素 ( $L_n$ )、 $Al$ 、 $Sr$ 、 $Ti$  を含有し、これらを特定の範囲に調整することによって、比誘電率が大きく、高  $Q$  値で、比誘電率の温度依存性が小さく且つ、安定である誘電体磁器組成物が得られることを知見した。

【0010】即ち、本発明の誘電体磁器組成物は、金属元素として少なくとも希土類元素 ( $L_n$ )、 $Al$ 、 $Sr$ 、 $Ti$  を含有し、これらの金属元素のモル比による組成式を  $aL_nO_x \cdot bAl_2O_3 \cdot cSrO \cdot dTiO_2$  と表した時、前記  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  及び  $x$  が、

$$0.2194 < a \leq 0.4500$$

$$0.2194 < b \leq 0.4500$$

$$0.1000 \leq c \leq 0.4610$$

$$0.1000 \leq d \leq 0.4610$$

$$3 \leq x \leq 4$$

(ただし  $a + b + c + d = 1$ )

と表される組成範囲内に調整することを特徴とする。

【0011】本発明の誘電体磁器組成物は、 $a\text{Ln}_2\text{O}_x \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SrO} \cdot d\text{TiO}_2$ と表した時、これらの $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ を上記の範囲に限定した理由は以下の通りである。

【0012】即ち、 $0.2194 < a \leq 0.4500$ としたのは、 $a \leq 0.2194$ の場合は $\tau f$ が正に大きくなり、 $\tau f$ の絶対値が30を大きく越えてしまうからであり、 $a > 0.4500$ の場合は、比誘電率が低下し、 $Q$ 値が20000より低下すると共に $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に $0.2200 \leq a \leq 0.3250$ の範囲が好ましい。

【0013】また、 $0.2194 < b \leq 0.4500$ としたのは、 $b \leq 0.2194$ の場合は $Q$ 値が20000よりも低下し、 $b > 0.4500$ の場合も、 $Q$ 値が20000よりも低下するからである。特に $0.2200 \leq b \leq 0.3250$ の範囲が好ましい。

【0014】さらに、 $0.1000 \leq c \leq 0.4610$ としたのは、 $c < 0.1000$ の場合は $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまい、 $c > 0.4610$ の場合 $\tau f$ が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからである。特に、 $0.2500 \leq c \leq 0.4000$ の範囲が好ましい。

【0015】また、 $0.1000 \leq d \leq 0.4610$ としたのは、 $d < 0.1000$ の場合は $\tau f$ が負に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまうからであり、 $\epsilon_r$ も20以下となり、 $d > 0.4610$ の場合は、 $\tau f$ が正に大きくなり、その絶対値が30を越えてしまい、 $Q$ 値も20000よりも低下するからである。特に、 $0.2500 \leq d \leq 0.4000$ が好ましい。

【0016】希土類元素(Ln)としては、La、Nd、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb等があり、これらのなかでもLaが最も良い。そして、本発明では、希土類元素(Ln)は、2種類以上であっても良い。

【0017】また、本発明は、上記主成分100重量部に対して、 $\text{MnO}_2$ 換算で7.0重量部以下のMnを含有する誘電体磁器組成物を特徴とする。

【0018】即ち、上記主成分にMnを含有させることによって、 $\epsilon_r$ や $\tau f$ を変化させずに、 $Q$ 値のみを向上させることができるのである。また、Mnの含有量を $\text{MnO}_2$ 換算で7.0重量部以下としたのは、7.0重量部を越えると $Q$ 値が極端に小さくなり、 $\tau f$ が+側にシフトするためである。さらに、上述した効果を奏するためにはMnの含有量は $\text{MnO}_2$ 換算で0.01重量部以上とすることが好ましい。

【0019】本発明の誘電体磁器組成物は、例えば、以下のようにして作製される。出発原料として、高純度の

希土類酸化物(例えば酸化ランタン)、酸化アルミニウム、炭酸ストロンチウム、酸化チタンの各粉末を用いて、所望の割合となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下となるまで10~30時間、ジルコニアボール等を使用したミルにより湿式混合・粉碎を行う。この混合物を乾燥後、1000~1300℃で2~10時間仮焼し、さらに5重量%のバインダーを加えてから整粒し、得られた粉末を所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、押し出し成形等により任意の形状に成形後、1500~1700℃の温度で1~10時間大気中において焼成することにより得られる。

【0020】また、本発明は、上記誘電体磁器組成物からなる共振媒体を一对の入出力端子間に配置して誘電体共振器を構成したことを特徴とする。

【0021】即ち、本発明の誘電体共振器は、例えば、図1にTEモード型共振器を示すように、金属ケース1の両側に入力端子2及び出力端子3を形成し、これらの端子2、3の間に上記したような組成からなる誘電体磁器組成物で形成した共振媒体4を配置して構成される。このTEモード型の誘電体共振器は、入力端子2からマイクロ波が入力され、マイクロ波は共振媒体4と自由空間との境界の反射によって共振媒体4内に閉じこめられ、特定の周波数で共振を起こす。この信号が出力端子3と電磁界結合し、出力される。

【0022】また、図示しないが、本発明の誘電体磁器組成物は、TEMモードを用いた同軸共振器やストリップ線路共振器、TMモードの誘電体磁器共振器、その他の共振器に適用しても良いことは勿論である。

#### 【0023】

【作用】本発明の誘電体磁器組成物では、比誘電率が大きく、高 $Q$ 値で、比誘電率の温度依存性が小さく且つ、安定である誘電体磁器組成物が得られる。

#### 【0024】

##### 【実施例】

##### 実施例1

出発原料として高純度の酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の各粉末を用いて、それらを表1となるように秤量後、純水を加え、混合原料の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下となるまで、ミルにより約20時間湿式混合、粉碎を行った。なお、ミルのボールの種類や他の種々の条件により、 $\text{ZrO}_2$ や $\text{SiO}_2$ 、その他の希土類元素の不純物が合計で1重量%以下含有される場合がある。

【0025】この混合物を乾燥後、1200℃で2時間仮焼し、さらに約5重量%のバインダーを加えてから整粒し、得られた粉末を約 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で円板状に成形し、1500~1700℃の温度で2時間大気中において焼成した。